



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0290

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 24 (C-561)26. September 1988 & JP-A-63 229 176 (KOITO MFG CO.) * Zusammenfassung *	1-3,6-12	C09D5/00 C09D7/12 B05D5/06
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 262 (C-442)25. März 1987 & JP-A-62 065 769 (AZUMA PUREKOOT0 KK) * Zusammenfassung *	1,6,7,10	
A	CH-A-269 842 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) * Seite 1, Zeile 15 - Zeile 25 * * Seite 3, Zeile 63 - Zeile 70 * * Seite 10, Zeile 49 - Seite 11, Zeile 14 * -----	1--10,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C09D B05D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 19 JULI 1993	Prüfer BEYSS E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1502 (12.12.1993)

vorgetrocknete erste Lackschicht durch Eintauchen, Aufsprühen oder Aufstreuen aufgebracht werden, und Mikrokugeln ohne Kontakt zur Lackschicht durch Schütteln zum grössten Teil entfernt werden.

5

10. Verfahren gemäss Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen der ersten Lackschicht ein Lack, der Metallpartikel und/oder Metalleffektpigmente enthält, auf das Substrat aufgebracht und getrocknet wird.

10

11. Verfahren gemäss Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen der ersten Lackschicht das Substrat zur Erzielung einer metallisch glänzenden Oberfläche vorbehandelt wird, bevorzugt gemäss einer oder mehrerer der folgenden Arten: Metallisieren, insbesondere Verchromen; Polieren; Strahlen.

15

20

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen zumindest der Klarlackschichten durch Erwärmen, Belichten oder Bestrahlen erfolgt.

25

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen durch Einbrennen oberhalb 100 °C erfolgt.

14. Verwendung des Überzugs gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 für die Lackierung von Fahrzeugen oder -teilen, insbesondere von Fahrrädern mit und ohne Hilfsmotor, und von Zeichen im Aussenbereich, insbesondere Verkehrszeichen.

30

35

40

45

50

55

Lichtquelle erfasst werden. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet liegt im Strassenverkehr zur Markierung von Gefahrenstellen an Bauten oder Fahrzeugen im abgestellten Zustand, oder von Fahrzeugen, insbesondere von Fahrrädern mit und ohne Hilfsmotor und ähnlich schlecht beleuchteten und leicht übersehbaren, insbesondere zweirädrigen Fahrzeugen. Auch zur Erhöhung der Sicherheit von Personen können reflexlackbeschichtete und an der Kleidung getragene Artikel dienen, wobei insbesondere an Kinder zu denken ist. Dabei sind auch Anwendungen für Schutz- und Spezialbekleidung, (Schutz-)Helme und andere Zubehörartikel zu sehen, insbesondere auch wieder im Zweiradsektor (Fahrräder, Motorräder usw.).

Eine bevorzugte Anwendung soll im folgenden beispielhaft beschrieben werden.

Ein Fahrradrahmen wird auf bekannte Art vorbereitet und grundiert. Der Metall- oder Silberlack wird aufgesprüht und getrocknet. Die erste Transparentlackschicht, ein Alkyd-Melamin-Klarlack mit einem Lösungsmittelzusatz wird aufgebracht. Nach Verdunsten eines grossen Teils des Lösungsmittels wird der Rahmen mit Mikrokugeln übergossen, bis die Lackschicht vollständig mit den Mikrokugeln bedeckt ist, und durch leichte Schläge auf nicht mit Lack überzogene Stellen werden überschüssige Mikrokugeln abgeschüttelt. Die Mikrokugeln bestehen aus Glas mit einem Brechungsindex von 2,1 und haben Durchmesser im Bereich 40 µm bis 80 µm. Der Lack wird in der Wärme getrocknet, z. B. bei 120 °C bis 130 °C während ca. 20 Minuten. Die zweite Klarlackschicht aus demselben Lack wird aufgebracht und wie oben vollständig getrocknet. Die so erhaltene Reflexionslackschicht weist die erfindungsgemässe hohe Reflexionskraft auf und ist von metallisch glänzender Farbe. Nach Bedarf kann noch eine zusätzliche, eingefärbte Klarlackschicht aufgebracht werden und eine weitere Klarlackschicht zum Schutz gegen Umgebungseinflüsse.

Patentansprüche

1. Hochreflektierender Überzug auf einem Substrat und mit eingelagerten, transparenten Mikrokugeln, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem metallisch reflektierenden Untergrund eine Lackschicht aufgebracht ist, die transparente Mikrokugeln in einem transparenten Träger enthält, wobei der Brechungsindex des Trägers kleiner ist als derjenige der Mikrokugeln und die Mikrokugeln grösstenteils vom transparenten Träger vollständig umschlossen sind.
2. Überzug gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokugeln eine Schicht in

dichter Packung bilden, wobei die Schicht grösstenteils eine Dicke aufweist, die kleiner ist als das Doppelte des Durchmessers der grössten verwendeten Mikrokugeln.

3. Überzug gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokugeln im wesentlichen eine einlagige Schicht in dichter Packung bilden.
4. Überzug gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger als Binder ein getrocknetes Harz oder eine solche Harzmischung aufweist.
5. Überzug gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder ein vernetztes Harz ist, und zwar insbesondere von einem der folgenden Typen oder einer Mischform davon: Alkyd, Melamin, Alkyd-Melamin, Acrylat, Epoxid, Urethan.
6. Überzug gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokugeln aus Glas bestehen, einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,5 bis 2,5 und bevorzugt grösser 2 aufweisen und einen Durchmesser von etwa 10 µm bis 100 µm und bevorzugt von etwa 40 µm bis etwa 80 µm aufweisen.
7. Überzug gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Oberfläche des Untergrunds von einer Schicht gebildet wird, die Metallpartikel oder Metalleffektpigmente enthält, die in einen transparenten Binder eingebettet sind.
8. Verfahren zur Herstellung eines reflektierenden Überzugs auf einem Substrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
 - Aufbringen einer ersten, transparenten Lackschicht;
 - Vortrocknen der ersten Lackschicht bis zur Ausbildung einer klebrigen Oberfläche, an der die zur Anwendung kommenden Mikrokugeln haften;
 - Aufbringen einer im wesentlichen geschlossenen Schicht von transparenten Mikrokugeln auf die erste Lackschicht;
 - Trocknen der ersten Lackschicht;
 - Aufbringen einer zweiten, transparenten Lackschicht, die die Mikrokugeln abdeckt;
 - Trocknen der zweiten Lackschicht.
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokugeln auf di

als derjenige des umgebenden Klarlacks. Ein bevorzugter Wert des Brechungsindex liegt im Bereich zwischen 1,5 und 2,5. Besonders bevorzugt ist der Bereich der Brechungsindizes grösser 2.

Die zweite Massnahme besteht im wesentlichen darin, dass unter der die Mikrokugeln enthaltenden Klarlackschicht eine Oberfläche von metallischer Reflexionswirkung erzeugt wird. Dadurch wird auch Licht, das von den Mikrokugeln nicht über mehrfache Brechung reflektiert, sondern in Richtung des Substrats abgelenkt wird, von diesem in hohem Masse reflektiert und kann von den Mikrokugeln auch wieder in die grobe Richtung des einfallenden Lichts reflektiert werden. Diese Schicht kann überraschenderweise auf einfache Art durch einen beliebigen Metallack erzeugt werden. Derartige Metallacke enthalten Metalleffektpigmente und/oder Metallflocken, z. B. aus Aluminium, die auch oberflächlich behandelt sein können (Bronzen), in einem geeigneten Binder dispergiert und sind als solche bekannt. Eine geläufige Bezeichnung für derartige Lacke ist auch Silberlack. Der Metallack wird auf den vorbereiteten, bevorzugt mit einer Rostschutzgrundierung versehenen Substrat durch eine gängige Technik aufgebracht und getrocknet. Darauf kann dann nach dem oben beschriebenen Verfahren die Klarlackschicht mit den Mikrokugeln aufgebracht werden.

Die Kombination beider Massnahmen, das heisst ein Lackaufbau aus einer metallisch reflektierenden Schicht und einer darüberliegenden Klarlackschicht mit einer geschlossenen, dichten und im wesentlichen einlagigen Schicht transparenter Mikrokugeln ergibt einen metallisch glänzenden Lack von auch durch blossen Augenschein deutlich erhöhter Reflexionskraft, da sich die beiden Effekte, die gleichmässigen Brechungseigenschaften der kontrolliert aufgebauten Mikrokugellage und die metallische Reflexionskraft des Untergrunds, gegenseitig verstärken.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Einbrennlacke unter Zusatz eines flüchtigen Lösungsmittels verwendet. Gute Ergebnisse wurden mit einer Alkyd-Melamin-Harzmischung erzielt. Die Härtung kann z. B. bei 120 °C bis 130 °C in ca. 20 Minuten erfolgen. Als Lösungsmittel kann neben den leichtflüchtigen bekannten organischen Lösungsmitteln auch Wasser Anwendung finden. Derartige Lacke bzw. Lackgrundkörper sind an sich in der Technik bekannt und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung. Anstelle von Lacken, die bei erhöhter Temperatur aushärten, ist auch die Verwendung anderer Lacke oder Lacksysteme denkbar, deren Härtung durch UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, Licht und andere Anregungsarten der Aushärtung bewirkt wird. Es sind auch die bekannten lufttrocknenden oder wärmeforcierten Systeme anwendbar. Einkomponentige, lufttrocknende Sy-

steme können z. B. auf Alkyd- oder Acrylatbasis aufgebaut oder vom Dispersionstyp sein. Bekannte zweikomponentige Systeme beinhalten Epoxide oder Urethane. Die Vortrocknung, die zur Ausbildung der klebrigen Oberfläche nötig ist, an der die Mikrokugeln haften können, kann auch als ein Zwischenstadium des Aushärtungs- oder Vernetzungsprozesses realisiert werden.

Die Aushärtung oder Trocknung des Binders erfolgt je nach Typ durch Vernetzen oder physikalisch während des Verdunstens des Lösungsmittels, z. B. bei Dispersionslacken oder Nitrolacken. Die Art des Trocknungsvorgangs kann im wesentlichen beliebig gewählt werden und auch umkehrbar sein wie im Falle eines Nitrolacks.

Die grundlegende Anforderung an die verwendeten Lacksysteme sind die gegenseitige Verträglichkeit aneinandergrenzender Schichten sowie bezüglich der Lacke, die der Einbettung der Mikrokugeln dienen, dass eine Vortrocknung möglich ist, um eine Oberfläche zu erhalten, an der die Mikrokugeln haften, und eine nachfolgende vollständige Trocknung, um die Mikrokugeln auf der Oberfläche zu fixieren, damit eine zweite, transparente Lackschicht zum Abdecken der Mikrokugeln aufgebracht werden kann, ohne einen Verlust der Mikrokugeln durch Abfallen, Abstreifen o. ä. zu gewärtigen. Der Lack zum Einbetten der Mikrokugeln sollte auch verträglich mit diesen sein, insbesondere ihre optischen Eigenschaften nicht nachteilig verändern, wie z. B. trüben. Bei Mikrokugeln aus Glas ist eine derartige, nachteilige Wechselwirkung nahezu unbekannt. Im oben genannten Rahmen kann also frei ein Binder- bzw. Lacksystem gemäss der vorgesehenen Anwendung gewählt werden.

Auf den erfindungsgemässen Klarlack können zur Farbgebung oder Oberflächengestaltung weitere Schichten, insbesondere Lackschichten, aufgebracht werden, soweit sie genügend lichtdurchlässig sind. Denkbar sind auch eine Einfärbung des transparenten Lacks, in den die Mikrokugeln eingebettet sind, oder auch eingefärbte Mikrokugeln. Auch eine Oberflächengestaltung ist denkbar, z. B. durch Einarbeiten von Vertiefungen, wodurch bereits eine Musterung durch verschiedenartige Lichtbrechung an der Oberfläche erzielt werden kann. Im Extremfall ist diese Musterung nur beim Aufleuchten des Objekts durch Reflexion sichtbar.

Möglich ist auch, zur Erzielung eines metallisch reflektierenden Untergrunds anstatt eines Lackauftrags das Substrat zu metallisieren, z. B. zu verchromen. Das Substrat kann auch nur poliert und/oder gestrahlt werden, um eine metallisch glänzende Oberfläche zu erhalten.

Anwendungen für den Reflexlack ergeben sich allgemein dort, wo schlecht oder gar nicht beleuchtete Objekte bei verminderter Helligkeit deutlich hervortreten sollen, wenn sie vom Strahl einer

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Oberflächenbeschichtungen, insbesondere Lacke, zur Erhöhung der Sichtbarkeit von Gegenständen.

Reflexionslacke werden eingesetzt, um Objekte unter schlechten Beleuchtungsverhältnissen besser sichtbar zu machen oder die Aufmerksamkeit auf sie zu richten. Besonders im Strassenverkehr haben sich Reflexionslackbeschichtungen bewährt, da sie zu einem ins Auge stechenden Aufleuchten führen, wenn z. B. das Licht eines Scheinwerfers darauf fällt.

Unter Reflexionslacken sind in der vorliegenden Beschreibung allgemein Lackschichten zu verstehen, die einfallendes Licht zu einem grossen Teil in etwa in Richtung des einfallenden Lichtstrahles reflektieren. Derartige Ueberzüge sind bekannt und enthalten transparente Mikrokugeln, in denen eine mehrfache Brechung des einfallenden Lichts auftritt und letztendlich ein gewisser Anteil in Richtung des einfallenden Lichts zurückgeworfen wird. Einen derartigen Lack beschreibt die EP-A-0 408 889. Der Lack besteht aus einem Binder, transparenten Mikrokugeln von mindestens 63 μm Durchmesser und einem geeigneten Lösungsmittel und wird als Aerosol aufgebracht. In Abwandlung davon beschreibt die EP-A-0 408 890 einen Zweikomponentenlack, wobei beide Komponenten als Aerosol auf das Substrat aufgebracht werden können. Die erste Komponente wirkt als Grundierung und ist im wesentlichen ein normaler Klarlack. Die zweite Komponente enthält transparente Mikrokugeln mit 45 μm bis 90 μm Durchmesser und einen flüchtigen Träger. Der Träger löst die Grundierung, das heisst die erste Komponente, an, wonach sich die Mikrokugeln mit der Grundierung verbinden können.

Zur Erhöhung des Reflexionsgrades wurden gemäss der EP-A-0 305 074 Mikrokugeln eingesetzt, die etwa zur Hälfte oberflächlich metallisiert sind. Eine andere Lösung bietet die US-3,228,897 mit einem Lack, der neben transparenten Mikrokugeln noch Metallflocken enthält.

Diese bekannten Reflexionslacke bieten jedoch in vielen Anwendungen immer noch zu geringe Reflexion. Ein Beispiel hierfür ist der Fahrradbau. Die bekannten Reflexionslacke ergaben als Rahmenlack keine ausreichende Reflexion, um den Einsatz spezieller, gesonderter Reflektoren überflüssig zu machen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Lackschicht mit erhöhter Reflexionskraft anzugeben.

Eine derartige Lackschicht ist in Anspruch 1 angegeben. Besondere Ausführungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendungen sind Inhalt der weiteren Ansprüche.

Demgemäss wird die Reflexionskraft der erfindungsgemässen Lackschicht auf zwei Arten erhöht.

Einmal wird eine in etwa einlagige Schicht von transparenten Mikrokugeln, im weiteren einfach Mikrokugeln genannt, in einer möglichst dichten Packung in einer transparenten Lackschicht erzeugt. Zum zweiten wird unter der die Mikrokugeln enthaltenden Lackschicht ein metallisch reflektierender Untergrund vorgesehen.

Die erste Massnahme verleiht dem Lack eine gleichmässige, hohe Reflexionskraft mit geringer Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichts relativ zur Oberfläche des Substrats, auf das der Lack aufgebracht ist. Die bekannten Verfahren weisen dagegen eine zufällige, mehrlagige Einbettung der Mikrokugeln auf, wodurch eine Abschwächung und Dispersion durch zufällige Mehrfachbrechung auftritt. Wegen der unkontrollierten Verteilung der Mikrokugeln konnte auch ein Teil des auftretenden Lichts den Lack durchdringen, ohne mit den Mikrokugeln in Berührung zu kommen.

Die erfindungsgemässe Anordnung der Mikrokugeln lässt sich allgemein so erzeugen, dass auf dem Substrat, das auf bekannte Art und Weise vorbehandelt ist, oder auf dem gemäss der zweiten, unten beschriebenen Massnahme vorbereiteten Untergrund eine erste, transparente Lackschicht aufgebracht wird. Der verwendete Lack wird so gewählt, dass er nur sehr langsam oder gar nicht unter Normalbedingungen aushärtet. Er enthält zusätzlich ein Lösungsmittel. Die Komposition wird so gewählt, dass nach teilweisem Verdunsten oder Verdampfen des Lösungsmittels eine klebrige Oberfläche entsteht, auf die die Mikrokugeln in einer deckenden Schicht aufgebracht werden. Je nach Art des Substrats kann dies durch Eintauchen, Uebergiessen, Aufsprühen, Aufstreuen usw. geschehen. Ueberflüssige, das heisst nicht mit der noch klebrigen Lackschicht in Kontakt stehende Mikrokugeln werden bevorzugt durch leichtes Klopfen, Schütteln oder ähnliche Massnahmen entfernt. Die Lackschicht wird getrocknet, wonach die Mikrokugeln auf dieser fixiert sind. Dann wird eine weitere transparente Lackschicht aufgebracht, die die Mikrokugeln vollständig abdeckt und bevorzugt aus dem gleichen Lack wie in der ersten Schicht besteht, und ausgehärtet. Durch diese zweite Lackschicht wird ein Schutz der Mikrokugeln bewirkt und eine glatte Oberfläche kann erzielt werden.

Die verwendeten Mikrokugeln bestehen bevorzugt aus Glas und haben einen Durchmesser von 10 μm bis 100 μm , bevorzugt von 40 μm bis 80 μm . Da das Aufbringen der Mikrokugeln getrennt von demjenigen des Klarlacks ist, können jedoch auch Mikrokugeln grösseren oder kleineren Durchmessers angewandt werden, im Gegensatz beispielsweise zu den bekannten Aerosollacken, bei denen die Sprüheinrichtungen eine obere Grenze für die Grösse der Mikrokugeln vorgeben. Der Brechungsindex der Mikrokugeln muss grösser sein

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 560 732 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93810290.2**

(51) Int. Cl.⁵: **C09D 5/00, C09D 7/12,
B05D 5/06**

(22) Anmeldetag: **21.04.93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.09.93 Patentblatt 93/37

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **DR. A. SCHOCH AG**
Fabrikweg 8
CH-3400 Burgdorf(CH)

(72) Erfinder: **Frank, Niklaus**
Neuhofstrasse 11 A
CH-3422 Kirchberg(CH)

(74) Vertreter: **AMMANN PATENTANWAELTE AG**
BERN
Schwarztorstrasse 31
CH-3001 Bern (CH)

(54) **Reflexionslackschicht.**

(57) Ein Reflexionslack hoher Güte besteht aus einer metallisch reflektierenden Grundlage, auf der sich eine transparente Mikrokugeln enthaltende transparente Lackschicht befindet. Die Mikrokugeln bilden eine in etwa einlagige und dichtgepackte Schicht aus. Die metallische Grundierung wird mittels eines metallische Partikel enthaltenden Lacks hergestellt. Die Mikrokugeln werden auf eine nicht vollständig ausgehärtete, klebrige Klarlackschicht aufgestreut, bis diese vollständig bedeckt ist. Nach Entfernen nur lose anhaftender Mikrokugeln wird der Lack getrocknet, eine weitere Klarlackschicht wird aufgebracht und nochmals getrocknet. Danach kann noch eine farbliche Gestaltung mittels eines eingefärbten Transparentlacks erfolgen.

EP 0 560 732 A1